

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報(A)

昭60-53073

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)3月26日

H 01 L 27/14  
H 04 N 5/335  
9/047525-5F  
6940-5C  
8321-5C

審査請求 未請求 発明の数 2 (全15頁)

⑮ 発明の名称 マイクロレンズ付固体撮像素子および製法

⑯ 特 願 昭58-160374

⑰ 出 願 昭58(1983)9月2日

⑱ 発 明 者 中 野 寿 夫 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑲ 発 明 者 笹 野 晃 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑳ 発 明 者 筒 井 謙 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

㉑ 発 明 者 塚 田 俊 久 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

㉒ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉓ 代 理 人 弁理士 高橋 明夫 外1名

## 明 細 書

発明の名称 マイクロレンズ付固体撮像素子および製法

## 特許請求の範囲

1. カラー撮像素子を含む固体撮像素子の上に、すくなくともエポキシ基を有する有機高分子層に水酸基を2ヶ以上有する架橋剤を添加し架橋させた層を設け、その上にホトレジストパターンを形成しすくなくとも熱処理した後すくなくともO<sub>2</sub>を含むガスを用いてドライエッチングして前樹脂層に凹凸を設けたことを特徴とする固体撮像素子。
2. 固体撮像素子の上に有機樹脂層をホトリソグラフィで形成したマスク層を含めてすくなくとも二層以上設け該有機樹脂層をドライ加工する際に該有機樹脂層全体が消失する部分ガスクライブ部分が含まれてもよいがすくなくともボンディング部の近傍のみに限定されていること、すなわち固体撮像素子の画素部分を含めて回路形成部分が該有機樹脂層下に埋められていることを

特徴とする特許請求の範囲第1項記載の固体撮像素子。

3. 特許請求の範囲第1項記載の固体撮像素子において光散乱防止層あるいは反射防止層を設けたことを特徴とする固体撮像素子。
4. 特許請求の範囲第1項又は第3項記載の固体撮像素子において画素中心部近傍のみに平坦であることを特徴とする固体撮像素子。
5. 固体撮像素子の上に該素子表面の近傍にカラーフィルタ層を構成し、その上にすくなくとも一層以上有機樹脂層を設け画素上のその表面部分のみを曲率を持つようにドライエッチングによつて加工し、更にすくなくとも該表面加工部を保護して下地素子のボンディング部を露出するためすくなくともボンディング上の該有機樹脂層全体を除去し、更に色フィルタ層を構成する層をエッチング除去することで色フィルタ層を含めた加工コストの低減を図つたことを特徴とするカラー固体撮像素子の製法。
6. 特許請求の範囲第5項記載の固体撮像素子の

特開昭60-53073(2)

製法においてすくなくとも表層加工部上にドライエッチングによる表面粗を平坦化する層を設けることを特徴とするカラー固体撮像素子の製法。

#### 発明の詳細な説明

##### 〔発明の利用分野〕

本発明は、固体撮像素子に関する。固体撮像素子は通称CCDあるいはMOS-Imaging Devicesと言つてSi半導体デバイスの一極である。受光部分と配線からなつていて全体に対する受光部の割合を開口率といつてゐるが、これらのデバイスは一般に開口率が低い欠点を持つてゐる。すなわち撮像素子へ入射する光の利用率が悪い本発明は画素毎に集光性のマイクロレンズを設けることで光の利用率upをはかるもので、新しい形のマイクロレンズを提案すると同時にその製造方法を提案する。

##### 〔発明の背景〕

従来、固体撮像素子に集光のためにマイクロレンズを設ける提案は特開昭55-124366(富

士写真フィルムの提案)や特開昭57-9180, 57-124485(日本電気の提案)などにみられる。受光素子や発光素子にレンズ様のキャップを設ける方法は従来から衆知のことであり、半導体光デバイスには多くみられる。前記マイクロレンズの応用はこの様にそつた提案といえる。しかし、前記提案はその実施面においてその方法を欠くきらいがあり、実施が大変困難である。例えば、特開昭57-124485では金型のような型に加熱しつつ押し付けて固体撮像素子上の有機樹脂層にレンズ様の凹凸を設ける方法が示されている。この方法の場合固体撮像素子のような剛体の上に塗布された比較的薄い有機樹脂層に金型を気泡をまき込むことなく均一に押しつける高圧な技術が要求される。更に、有機樹脂が金型にステッキングのような現象がおきないようにする技術も要求される。また圧着によつてゴミ等の異物の混入の頻度が高くなるきらいがあり、歩留上も問題がある。また固体撮像素子にはレンズを設けるべき受光部とレンズを設けてはならない部分、例えばボ

ンデング部がある。従来例ではレンズを設けないようにする方法について具体性を欠いている。

##### 〔発明の目的〕

本発明は、微小レンズアレイ(マイクロレンズアレイ)を固体撮像素子の上に直接に積層して形成する具体的な方法を提案する。また提案の方法の特徴から新しい構造と形状の微小レンズアレイを提案する。なお具体的にとは、一般半導体プロセスの延長としてとらえられ、実施が困難でなく、歩留り並びにコストの面で優れた方法であることを指す。

##### 〔発明の概要および実施例〕

本発明の概要を述べる前に、本発明の基礎となつてゐる従来技術について言及する。我々は昭和52年に透明導電性電極の製造方法(昭52年特願第22458号)を提案し、更に昭和56年に“SnO<sub>2</sub>膜のテーパエッチ”を真空技術24(12)p653に報告した。本出願並びに報告は無機透明導電性薄膜を微細なパターンにホトリソグラフ技術をもつて加工する際にパターンエッジの形状

を制御する方法を述べたものである。この技術の基本は、ホトレジストパターンの形状を円弧状に変形する技術と、円弧状のホトレジストパターンの形状を被加工物に転写するスパッタエッチ技術から構成されている。すなわち、被加工膜上にシュプレー社製ホトレジストAZ1350Jのパターンを形成し、次いで熱処理あるいは熱処理に先立つて紫外線を照射する処理を施すと、AZホトレジストパターンは円弧状にパターン周辺部の膜厚が薄く中心部が厚く変形する。この変形したホトレジストのパターンをマスクとして物理化学的にスパッタエッチするとホトレジストと被加工物が同時にエッチされ、ホトレジストの垂直方向の形状が被加工物の垂直方向の形状に大略転写される。ここで被加工物のエッチ速度がホトレジストのエッチ速度より大きい時は被加工物のパターンは垂直方向により立上つた形状となり、同一速度であればホトレジストの形状がほぼ完全に被加工膜に転写できる。記載された技術では、被加工膜のパターンのエッジ段差をゆるめる方向で思考し

たものである。

本発明は、AZの円弧状パターンを形状的な意味において微小レンズと見立て、この形状を無色透明な有機樹脂膜に転写して無色透明な微小レンズアレイを形成する方法を提案する。熱処理にともなつてホットレジストパターンが熱流動を起し変形する時の形状は通常の液滴にみられる表面自由エネルギーが最小となるような形状になる。すなわち、これを微小レンズと見立てた時は、そのレンズ形状を自由に設計することができない欠点を持っている。例えば、 $10\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ の長方形の比較的厚い膜のAZレジストパターンをほぼ完全に熱流動させると中心部が最も高いカマボコ状のレジストパターンとなり、長方形パターンの短辺に平行にパターン中心を通るレジストの表面の曲率は長辺に平行な表面の曲率に比較して相当大きくなる。すなわち、レンズの集光性能は近似的に曲率に比例するとすればパターン内で不均一となる。完全流動させない条件下で熱処理を施すと、パターン周辺部のみが円弧状となり、パ

第2図は、熱流動によつておこるAZパターンの底部の拡大幅を加熱温度に対してプロットしたものである。初期のパターンの膜厚と幅が各々 $1.3\mu\text{m}$ 、 $1.3\mu\text{m}$ のものについての結果である。○印は紫外線照射を行つた場合の結果である。これより熱流動によつて作るレンズ様パターンの幅は若干拡大することがあることが分る。すなわちレンズ様パターンを形成する時は、その形成条件によつては初期パターン形状を小さ目に設定することが必要となる。レンズ様パターンが近接し過ぎると、パターン同士が癒着し、レンズ形状をみだれる。このみだれは、初期パターンの形成に若干のムラがあれば、増長され、画像再生においていかなる集光性能のムラとし悪影響する。第3図は、レンズ様パターンの表面の曲率をパターンの円弧が基板に接触する角度を $\phi$ で表わし、接触角 $\phi$ とAZパターンの初期形状 $d/L$ (但し、 $d$ :AZパターンの膜厚、 $L$ :パターン幅)の関係を調べた結果である。なおこの調べは、ストライプ状パターンについてのものである。

### 特開昭60-53073(3)

ターン周辺部におけるレンズの曲率は前記の場合に比べて均一となる。またAZパターンの初期の膜厚を比較的薄くしても流動性が局部的に起るためにパターン周辺部の曲率が均一となり易い。第1図は、AZ1350Jレジスタパターンを紫外線で照射しつづいて180℃で熱処理した時のストライプ状パターンの短辺に平行な断面の形状を初期のパターン膜厚とパターン幅との関連で大略に示す。図中○印は完全な円弧状で、熱流動にともなうパターンの底部の拡大幅も $0.5\mu\text{m}$ 以下であつた。△印は上面が平坦でパターン周辺部のみが局部的に円弧状となつたことを示す。●印は上面が凹のくぼ形になつたことを示す。×印はパターンの底部の伸びが大きく不均一になつて形状が劣化したことを示す。×印の領域は熱流動が激し過ぎたことを意味し、熱流動をおさえることで解消あるいは狭めることができる。すなわち、加熱温度をさげるあるいはパターンの紫外線照射をやめるあるいは弱めることで、あるいはこれらの組合せによつて、×印の領域を狭めることができる。

以上、AZ1350Jパターンの熱流動後のパターン形状の変化並びにレンズとして見立てた時の問題点について述べた。レンズと見立てた時、設計の完全な自由度はないが、AZパターンの初期形状をコントロールすることで、第3図に示したごとく約 $13^\circ \sim 40^\circ$ までその接触角 $\phi$ を制御でき、レンズを設計する上では十分な調整幅が確保できているといえる。すなわち実用的には曲率を大きくすると表面反射成分が大きくなり過ぎて、ロスのため実用的でなくなる。

AZ1350Jの熱流動パターンをレンズと見立てると述べてきた。一般に実用されるホットレジストは有色であり、黄色又は赤色の樹脂であるため、可視域でのレンズとしては実用に耐えない。しかし、長波長用のレンズとしてはそのまま使用することができることは言うまでもない。ここで使用可能といつてもその耐久性の点では不十分で一時的なものとしてのみ有用である。例えば変色並びに熱変形などの面で耐熱性が悪いこと、接着性が悪いことなどによつて恒久的なレンズとして使用する

るには不向きである。しかし、レンズ製作上の過渡的な型と見えた時には、技術的に非常に簡便かつコスト的に安価である。

AZ1350Jのレンズ様パターン形成についてのみ述べてきたが、同様に熱流動を生じるレジスト特にホトレジストがパターン形成上簡便で有用である。例えば、AZ1350Jはフェノールノボラックタイプのホトレジストで、同様なレジストが有用である。東京応化製のアルカリ現像性のホトレジストも同様に使用することが可能である。また環化ゴム系のホトレジストも熱流動を生じる。ただし、AZタイプのポジ型の方が解像度が高く使用しやすい。すなわち、固体撮像素子では各々の画素の周辺部に配線あるいは遮光する部分があり、不感光部に入射する成分を画素の中心部の受光部分にレンズを設けて集光するわけで、各画素に微小レンズを設けるとすると隣接するレンズ同志のギャップを小さくして効率を向上させる必要がある。前記配線などは $3\mu\text{m}$ 程度と狭く、これを相隣り合つた画素に開口率の向上分として振り

特開昭60-53073(4)

分けるとすれば、レンズ同志のギャップを小さくとも $1\mu\text{m}$ 程度まで狭める必要がある。一般にCCDと呼ばれている撮像素子では開口率が小さいので、上記のようにきびしくないが、向上分を理想的に大きくしようとする、ギャップ幅を小さくする必要がある。すなわち、レンズを作る場合、パターン形成に当つて高解像度であることとしてパターンエッジは所定の曲率をもつて緩やかであるという一般ホトリソグラフィにおいて相矛盾する問題を含んでおり、レンズを作る技術はかなり高度であるといえる。

以上、ホトリソグラフィによつて微小レンズの金型に相当するマスクパターンの形成方法について述べた。これを恒久的なレンズに変換する。まずレンズの曲率をあまり大きくせず、表面反射ロスを小さく設定するには固体撮像素子の表面からレンズの設置位置を離す必要がある。すなわちレンズと素子表面との間にゲタをはかせる必要がある。空間的に空気あるいは流体を挟んでレンズを固定するのは困難で実用性がなく、固体撮像素子

表面に厚く無色透明な樹脂層あるいは無機層を設け、その上に連続してレンズ層を設けるのが実際的である。樹脂層を設けるにはホトレジストを塗布する時のように有機樹脂液を塗布して溶媒を揮発して固着する方法が便利である。無機層を厚く形成するにはバイアススパッタ又は通常のスパッタリングによつて形成することができるが、 $5\mu\text{m}$ 前後以上の $\text{SiO}_2$ などの膜を堆積するにはコスト面に問題がある。第4図は、本発明を実施した時の概念的な構造とその作用を示した図である。図中1はSi基板、2受光部分(光を感じる部分)、3は素子を働かせる配線や遮光部分、遮光層はパシベーション層4の上に設けることが多いが、概念的な構造であるので詳細は省略した。6は微小レンズアレイを空間的に固体撮像素子表面より浮かせる層(以下レンズ固定層と称する)で、この層はカラー撮像素子の場合は色フィルタ層を含むものとする。この上にレンズ層7を積層する。このレンズ層はレンズ固定層と同様コスト的に有機樹脂層で構成する方が有利である。入射光は微小

レンズ7によつて光路がまげられ、レンズ固定層6を通過して受光部分2に到達する。レンズ固定層の厚さとレンズ層の表面の曲率とに相関をもたせ、レンズ表面での光反射ロスを小さくし効率よく集光するにはレンズ固定層を厚くし、レンズの曲率を小さくする。第5図は、レンズ表面への入射光の入射角(表面の法線と入射光のなす角)と反射率の関係を示したものである。入射角が $50^\circ$ を越すと反射ロスが大きくなる。カメラレンズの中心を過つて画面へ入射する光線は画面内位置によつて異なり、画面の周辺ほど角度が大きくなること、並びに画面からカメラレンズの射出瞳を見込む角内の光が画面上に集光するいわゆる角度を持つた光が受光面に像を結ぶことから、微小レンズの表面の曲率が大きくなつて、前記の接触角で $50^\circ$ を超えると反射によるロスは相当大きくなる。しかし曲率を小さくして、レンズ固定層を厚くしすぎると隣接画素に入射すべき光線があやまつて入射あるいは不感光部分あるいは遮光部分へみちみちられるために光の利用効率に不均一が生じ、い

特開昭60-53073(5)

わゆるシェーディングを引き起す。シェーディングを防ぐにはレンズ固定層の厚さを調節したり、微小レンズと画素位置との関係を調節する、すなわち微小レンズのパターンピッチを画素パターンピッチより極くわずかに小さく設定すればよいが、カメラレンズを取り替える毎に微小レンズのピッチを替えることはできないので、微小レンズの作り易さをも考慮するとレンズ固定層の厚さは実用上10 $\mu$ m前後以下となる。

以上、まず、一般半導体プロセスで用いられているホトレジストを用いて微小レンズ様の凹凸を作ることができ、レンズ設計上相当大幅な調整幅があつて比較的自由的な形状が形成できること、更に微小レンズの設置位置やレンズ固定層の有効性などについてその作り易さからこれらの層が有機樹脂層で構成する方が簡便であることを述べてきた。以下では金型に相当する微小レンズ様パターンの形状を恒久的な有機樹脂層に転写する方法について述べる。前述した透明電極パターンのパターンエッジを緩める方法の説明で、物理化学的に

スパッタエッジするとホトレジストと被加工物が同時にエッジされてホトレジストの垂直方向の形態が被加工物の垂直方向への形状に大略転写できることを述べ、エッジ速度がホトレジストと被加工物で同一であれば完全に同一の形状が転写できる。この方法は透明電極パターンのエッジの形状のみを制御する方法についてのものであるが、本方法を微小レンズ様パターンの恒久微小レンズパターンへ変換する転写技術として見立てることができる。

しかし、微小レンズ形成における転写技術では有機樹脂層の上に前記レンズ様パターンを形成する技術が必要になる。透明電極パターン形成では相対する被加工物が無機物であるために一般ホトリソグラフィと同様に被加工物へのダメージを心配する必要がないが、有機物の上に有機樹脂溶液(一般的に有機溶媒に樹脂を溶解した液)を塗布すると前記の下地となる有機物が樹脂溶液に溶解するなどして塗布膜に異常が発生する。例えばレンズ層として透明度がよく可視域で完全に無色な

アクリル系の樹脂の代表としてポリグリシジルメタクリレート(以下PGMAと称する)を用いた時はこの樹脂の上にAZ1350Jのホトレジスト液を塗布することができなかつた。しかしレンズの素材としては完全に無色で良好な透明度を有するアクリル系樹脂は有用であり、そこで、上記樹脂の中に架橋性の材料を添加し架橋させて有機溶媒に対する耐久性の改善を図つた。架橋剤としてテトラヒドロキシベンゾフェノン(以下THBPと称する)を用いた場合、ポリグリシジルメタクリレート(PGMA)樹脂に対して0.025wt%以上加えて加熱架橋させた樹脂層はAZ系液に対して十分耐久性があることが分つた。PGMA樹脂は電子線リソグラフィ用のネガレジストとして開発利用されているが、ポリメチルメタクリレート(一般にPMMAと称している)と同様耐熱性が悪く、熱変形を受け易い。すなわち熱流動性を持つている。前記の両者を比較すると同じアクリル系の樹脂ながらPGMAが分子内に側鎖があり熱流動性は高い。熱流動性があることは恒久的な微

小レンズ素材としては不向きである。すなわち加工途中における耐熱性が悪く、取り扱いが困難で、更に撮像素子に適用した場合の耐熱性に問題が生じる。PGMA層に架橋剤を加えて加熱架橋させるとこの熱流動性も低下してくる。すなわち、架橋剤を加えることで微小レンズの素材に適するようになる。PMMAに架橋性の側鎖を導入あるいは架橋性をもつた分子を共重合させて同様な作用を持たせることも可能である。PGMA層に架橋剤を加え加熱して有機溶媒耐性を向上させる方法はホトリソグラフィで常用されているホトレジスト膜の剥離液東京応化製S502などの剥離液に対する耐久性も向上させることができる。剥離液は通常90~130℃位の加温状態で作用させるため、通常の樹脂膜は剥離されることが知られている。この剥離作用が強いため一般の汚れを取る洗浄剤として使用される例もあるほどである。剥離液に対する十分な耐久性が与えられることは加工方法における幅、加工方法の選択における自由度を広げられることを意味する。すなわち微小

特開昭60-53073(6)

レンズを加工する途中でマスクとなつているホットレジストを除去することができるとか、ボンディング部分のホットリソグラフィにおいてマスクとなつているホットレジストの剝離ができる。

以上、電子線レジストとして常用されているPGMAに架橋剤を加えることで、有機樹脂耐性や熱流動性をおさえることができることを述べた。架橋剤としては、THBPについて述べたが、フェノール性水酸基を有するものが特に有効である。カルボン酸やアミノ基を有する架橋剤はPGMA溶液中で架橋反応を常温で起こし、PGMA溶液の物性を変化させるために使用に耐えない。有機酸の脱水物は、架橋剤としては有効であるが、脱水物は水の付加反応でカルボン酸化していることが多く、使用に際しては純化などを行う必要がある。また安定性が若干悪い。PGMAは鉱酸によつても架橋反応を起すが、この場合にはPGMA膜を形成してから鉱酸に接触処理を施すことになる。この時鉱酸がPGMAの表面から次第に作用し架橋収縮するため、PGMA表面に

シワやクラックが発生する。したがつて鉱酸処理は、架橋処理方法としては有効とはいえない。鉱酸の代りに有機酸液例えば酢酸による処理では、架橋反応を促進するための加温した所PGMA膜が溶解してしまつた。気相から酢酸を処理すると若干良好な結果を与えるが、PGMA膜形成において処理が2段階になるなどコスト面で問題がある。また架橋剤をPGMA膜に含浸させる方法がある。例えば、THBPをアルコール水溶液に溶解し、約30℃に加温しつつ接触処理するとTHBPがPGMA膜中に浸透するが、これらの方法も処理が複雑でコスト面で問題がある。

以上、PGMAに架橋剤を添加して架橋させる方法並びに効果について述べた。PGMAはアクリル系樹脂であるが、分子内にグリシジル基を持つており、架橋反応の主体はこのグリシジル基内のエポキシの付加反応である。PMAに同様な反応性の基を共重合させることで同様に微小レンズ用基材として使用し得る。

なお、厚い樹脂を形成するには重ね塗りをする

必要が生じることが多い。レンズ固定層も光の透過膜の一般的条件をそなえる必要があり、微小レンズ層と同一素材あるいは同一系の素材で形成する方が便利である。塗布装置なども兼用できコスト的に有利である。上記のように架橋剤を加えて有機樹脂耐性を改善することで、厚い樹脂膜を重ねて形成することができるようになる。

レンズ固定層並びに微小レンズ層のあるべき性質について述べてきた。これらの層を熱架橋させることで、その上にAZ1350Jのようなホットレジストパターンを形成できるようになる。次に熱処理あるいは紫外線照射して熱処理すると有機樹脂表面の上でも透明電極基板の場合と同様にレンズ様の形状に変換することができる。すなわち、有機樹脂表面での熱流動状態のレジストのぬれ性は透明電極に対するものと実用的な意味において変化しないことを見出した。

つづいて、AZ1350Jのレンズ様のホットレジストパターンをマスクとして従来技術で行つていたスパッタエッチングすると、プラズマイオン衝

撃によつてAZ膜が変質し、一般半導体剥離液例えば前記のS-502液では剥離できなくなる。すなわち、レンズ加工では途中でAZのマスクパターンを除去できなくなるために、完全にAZマスクが消失するまでエッチングする必要がでてきて、加工の自由度がなくなつてしまう。更に固体撮像素子へのイオン衝撃によるダメージ等があつて正常動作の素子が作れない。第6図は、現在広く実用されている類似のドライエッチ技術についてその半導体素子への表面損傷や汚染の起り易さや加工性について調べた結果である。縦軸にエッチ操作中の被加工物表面への入射イオンエネルギー、横軸に反応槽内のガス圧が示してある。一点依線の左側領域が非等方性エッチングが起きる領域で右側が等方エッチングが起きる領域である。表面損傷と汚染は入射イオンエネルギーが大きいほど生じやすい。マスクと被加工物とのエッチング速度比にわゆる選択性は入射イオンエネルギーが大きいほど物理的なエッチングが起るため小さくなる。エッチング形状に対しては、イオンの平均

特開昭60-53073(7)

自由行程が反応ガス圧の上昇で小さくなるため、等方的なエッチングが起る。入射イオンエネルギーが大きいほど平均自由行程が大きくなるので非等方的なエッチングが生じる。被加工物の超微細加工を施すには非等方エッチングをする必要があるが、微小レンズを形成する時には、マスク形成時のみ高解像度であればよいので、等方的なエッチがむしろ良い結果を与える。固体撮像素子に微小レンズを形成するとき、形成後にアニールなどの処理が不可能であるため、表面損傷や汚染は避ける必要がある。そこで、表面損傷や汚染が少ない有磁場タイプのマイクロ波プラズマエッチ(M)と、円筒型プラズマエッチ(C)と、一般にケミカルドライエッチと称しているマイクロ波プラズマエッチ(D)について微小レンズのパターン転写に使用した所良好な結果を得ることができた。なお図中(A)はリアクティブイオンエッチを示す。スパッタエッチは(A)より一般に高いエネルギーレベルにある。有磁場タイプマイクロ波プラズマエッチと円筒型プラズマエッチでは、

高いパワーでエッチングをするとAZレジスト層が変質しレジスト剥離液に不溶解性となることがある。マイクロ波ドライエッチでは本質的にはエッチングにおいてイオンを使用しないので、有機物表面のチャージアップは生じなく、チャージアップによる素子のダメージは起らなかった。第6図で、選択比が入射イオンエネルギーが小さくなると大きくなるが、微小レンズの加工では、マスクと被加工物が有機物であるために選択比は基本的に小さく、入射イオンエネルギーへの依存性は小さかつた。次にエッチングガスには有機物をエッチング対象とするため酸素ガスを主成分としてN<sub>2</sub>ガスやCF<sub>4</sub>ガスを混合したガスを使用した。CF<sub>4</sub>ガスを加えると有機物のエッチ速度は大きくなり、円筒型プラズマではエッチ完了時における装置内の温度上昇をおさえることができる。CF<sub>4</sub>ガスの効果は、本質的にはフッ素の効果であり、類似化学種に対しても同種の効果がみとめられる。

次にプラズマエッチング中の欠陥の発生につい

て述べる。PGMA膜上AZ1350Jパターンを形成し、プラズマエッチングした所、プラズマエッチング中に円形の欠陥が発生した。欠陥の大きさは、数十μm～数百μmφであつた。この欠陥はPGMA膜単独あるいはPGMA膜の上にAZ1350Jを被覆したのみでは発生しない。PGMA膜にAZ1350J膜を塗布し、所定パターンのマスクを介して露光し、半導体向のAZ現像液(シブレー社製有機アルカリ系の現像液MF312の40%液)にて処理したサンプルに対してのみ上記円形の欠陥は発生した。この欠陥は、プラズマ中でサンプルが昇温すると発生しており、プラズマをけがずに単にベーク炉中で加熱しても同様に発生した。そこで、PGMA膜の耐久性がAZ現像液に対して悪いと考え、PGMA膜への架橋剤の添加量を増した所、THBPの添加量が8wt%以上で、円形の欠陥の発生を防止できることが分つた。これはPGMA膜が強く架橋してAZ現像液の透過を阻止するためと思われる。また、AZ現像液に対するこのようなダメージの

発生の原因はPGMA分子の構造に由来すると思われる。PGMAは、ポリメタクリル酸とグリシドとのエステル様の構造をしており、架橋剤はグリシド部分のエポキシと付加架橋反応をおこす。ここでAZ現像液はアルカリ性で、上記エステル部分をケン化するように作用し、分子を切断するため、PGMAの耐熱性が低下し、欠陥が発生したと推定される。したがって、エステル結合を含まないベースの場合には、上記の対応は不要となる。

次に、プラズマエッチング(ケミカルドライエッチを含む)した所、エッチングされたPGMA樹脂表面には極微細な凹凸が形成されることが分つた。エッチング量が多いほどその表面の粗は増大することが分つた。すなわち、初期のAZ1350Jの熱処理によって作つた微小レンズ様のパターンの表面は極めて滑らかな表面をしているが、PGMA膜の上に恒久的なレンズとして転写するとそのレンズの表面は粗れた面となる。エッチングが深くなるレンズの曲率の大きい部分、すなわ

特開昭60-53073(8)

ち微小レンズの境界部分で光を集光しようとする部分ほど表面の粗れの程度が強くなり、光散乱の程度が増して、集光性能の低下がはげしくなる。AZ膜をプラズマで完全に除去すると更にレンズ表面の光散乱は強くなり、集光性能は低下する。そこで、集光すべき部分のみをレンズ状にエッチングすれば、このような光散乱による集光性能の低下は最小限におさえられる。すなわち、集光の必要のない各面素の中心部はエッチングせず、平坦にして周辺部のみに曲率を設ける。このような工程にするには、AZパターンのマスクがプラズマ照射で変質せず有接製のレジスト剝離液で溶解除去することが可能であること、並びにレジスト剝離液に対して微小レンズ層やレンズ固定層が十分耐久性があることが要求される。前述したように、AZマスクはプラズマ照射条件を調整することで対処できることを見いだしたし、微小レンズ層等については架橋剤の添加で対処できることを発見してあるので、上記の方法を実施できる。

次に、微小レンズ表面の光散乱による集光性能

のロス改善対策について述べる。投面の極微細な凹凸を透明物質によつて埋めることで、相当改善できることが分つた。すなわち薄いPGMA膜のごとき無色透明な膜を塗布すると表面の粗を平坦にすることができる。この平坦化層を約1000Åにすれば、微小レンズの曲率がゆるやかであることもあつて、レンズの曲率における変化はほとんどないことが分つた。すなわち、レンズ全体を平坦にすることなく微細な粗を平坦にすることができることが分つた。

更に、上記平坦化層の材質の屈折率を微小レンズの屈折率より小さくすることで、表面反射によるロスを低下することができる。我々は低屈折率の平坦化層としてガラス膜を被覆することを検討した。バイアススパッタによつても堆積可能であるが、コスト的には有機ケイ素化合物の希液を塗布し加熱分解してSiO<sub>2</sub>膜とする方法が有効である。我々は東京応化工業製のOCD液(SiO<sub>2</sub>系被膜形成用塗布液)を塗布した。PGMA膜にOCD液を塗布、200℃加熱を30分した所、

ガラス層並びにPGMA膜にクラックが発生し、単純な塗布では使用に耐えないことが分つた。そこで、PGMA膜の熱軟化性を低減して対策することを検討した。熱軟化しないように前述の架橋剤の添加量を変え、加熱架橋した膜の上にOCD液を塗布し、200℃30分加熱し約700Åの厚さのSiO<sub>2</sub>膜を形成した所、クラックの幅は添加量とともに狭くなることが分つた。添加量が0.05wt%でクラックの発生が避けられることが分つたが、更に他の工程の都合で熱処理などを施すと、クラックが生じてしまった。この後工程におけるクラックは0.08wt%を超えて添加することで避けられることが分つた。第7図に上記関係を示す。

以上、微小レンズ部分の形成について述べ、集光性能の低下をおぎなう方法などについて述べた。次に、レンズ固定層の加工について述べる。微小レンズ部分は固体撮像素子表面から離して配置するが、このためにレンズ固定層なる形を設けている。このレンズ固定層は微小レンズ層と材質上は

同一でよく、したがつて連続した層であつてよい。

この場合、微小レンズ形成は層の表面部の一部分のみをエッチングすることで行われる。したがつて、有機樹脂でレンズ固定層を塗布で形成しているので、ボンディング部上のレンズ固定層はボンディングが出来るように除去する必要がある。そこで、微小レンズ形成後、スクライブとボンディング部分を除く表面全体にホトレジストパターンを形成し、表面平坦化層がSiO<sub>2</sub>の場合はCF<sub>4</sub>を主成分とするガスでプラズマエッチし、更にレンズ固定層をO<sub>2</sub>を主成分とするガスで灰化し除去した。表面に残つたホトレジストマスクパターンはホトレジスト剝離液にて処理して除去する。表面平坦化層にSiO<sub>2</sub>を用いる時は、SiO<sub>2</sub>が良好なマスク材となるために、レンズ固定層のエッチング用マスクとして活用できることはいうまでもない。

第8図(a)~(i)に今述べた本発明の方法について工程の流れに係つたその概念的な断面の形状変化を示す。図中、(a)から(i)にわたつて同一部位は



特開昭60-53073(9)

同一ハッチングを施してある。図中1はSi基板、2は受光部、3は配線あるいは遮光部分あるいは不感部分で、概念図のために遮光膜はパシベーション4の上に設けることが多いが詳細は省略した。その他、PSG膜など色々な膜から構成されているが概念的説明図であるので同様に詳細は省略した。また図中、5はボンディングパッドである。6がレンズ固定層、7は微小レンズ層、8はAZ1350Jなどのホトレジストパターンである。10は平坦化層又は反射防止層で、9は平坦化層とレンズ固定層などの層をプラズマ加工するためのホトレジストマスク層である。

SiO<sub>2</sub>からなる平坦化層の上にホトレジストパターンを形成する時は、ヘキサメチルジシテリンのような表面処理剤で処理してからホトレジストを塗布する方がホトレジストの接着性が改善されるため良好な結果を与える。またSiO<sub>2</sub>のエッチングはCF<sub>4</sub>、プラズマのみならずH<sub>2</sub>Dを主成分とするエッチング液で処理することによってもパターン化は可能である。

MOS型あるいはCCDなどいずれの撮像素子においても回路要素とこれら端子(通常ボンディングパッドと称する)間に静電破壊防止回路Bが設けられている。端子Aの外側にスクライブエリアCがあり、スクライブエリアの内側全体が1ヶの撮像素子チップになつている。通常、これら撮像素子チップを多数1枚のSiウエハ上に形成するが、微小レンズ並びにレンズ固定層も同時に積層形成し、後にダイシング等を行つて、チップに分割する方が量産性がすぐれており、コスト上有利である。微小レンズとレンズ固定層は画素領域のみに設ければ役割をはたすことができる。そこで画素領域のみに設けるようにドライエッチした所、撮像素子の動作特性に異常が発生してしまつた。これは、水平垂直等の走査回路や付加回路がダメージを受けたためとされる。このダメージは、ドライエッチング中の入射イオンエネルギーが小さい領域でも発生しており、パシベーション膜などが役立っていないことが分つた。そこで、我々は、ダメージの原因がエッチング中の表面のチャージ

第8図中、(e)で微小レンズ層を途中でエッチングした例を示してあるが、AZレジストが消失するまでエッチングすることも可能である。その時は、微小レンズは平坦部分はなくなり、全体が曲率を持つようになる。微小レンズ層の加工の際、レンズ固定層も同時に深くエッチすることもあるが、特に障害はない。

なお、第8図中(d)、(e)、(g)、(h)においては基板の下部構造体を省略した。

次に、プラズマエッチなどのドライ加工による撮像素子の動作特性に対するダメージについて述べる。第9図は、一般の固体撮像素子の概念的な回路等の配置を示す図で、1ヶの撮像素子の概要を示している。画素領域21とこの画素領域を動作させる水平および垂直走査回路20、23並びに画素領域につながっている信号出力回路24から撮像素子は主に構成されている。その他付加的な回路22が設けられている。これら主たる回路要素に動作させるための端子Aや信号を出力させるための出力端子Aが結線されているが、通常、

チップとその基板へのランダムなリークによつて静電破壊であると推定して、対策を検討した。全体に有機樹脂を被覆し、プラズマエッチする際、途中でエッチングを止めたサンプルでは動作異常が認められないこと並びに樹脂を被覆しないサンプルをプラズマエッチガスに曝しても異常が発生しないことから、エッチング中有機樹脂が消失する過程で下層の回路要素にダメージを与えるものと考え、これら回路要素をすべて樹脂層下に被覆し保護する。すなわち回路要素上では樹脂層がプラズマによつて消失しないような条件下に置く方法をとつた。第9図のD領域より内側をマスクパターンで保護しドライエッチした。このようにボンディングパッドとスクライブエリアのみをドライエッチすると動作異常のない素子を作ることができた。動作異常の原因は上記のみの説明では究明されたとはいえないが、例えばドライエッチによつて、レンズ構成要素に含まれる金属不純物が灰化で素子表面に露出されて障害を引き起こすことや灰化過程で金属不純物が有害な活性種に変換され

特開昭60- 53073(10)

て障害を引き起すあるいはチャージアップによる静電破壊など推定されるにすぎない。我々は微小レンズ層の一部やレンズ固定層をこれら静電破壊回路を含めた回路要素上に残して、ドライエッチングに対する保護層とし、ドライエッチングでの動作異常ない撮像素子を作ることができた。

次に、レンズ固定層はカラー撮像素子の場合には色フィルタ層を含むとしたが、微小レンズを設けるために要求される色フィルタの性質について言及する。また微小レンズを設ける際に本発明を実施した時の色フィルタ製作上のメリットについて述べる。色フィルタは有機製あるいは無機製のものがあるが、これらのフィルタは無色透明層を保護などのためにあるいは加工の都合で帯電要素を有している。無色透明層は微小レンズを形成しない場合は、ボンディングするために色フィルタ形成時に独立にエッチング除去する工程が必要となる。本発明で微小レンズを形成する場合には上記無色透明層の加工はレンズ固定層のエッチング過程で行うことができる。すなわち色フィルタと微小レ

ンズ形成を連続して形成できる本発明の場合は、加工工程を省略できるので、コスト上有利である。無色透明層が無機物である例えば $\text{SiO}_2$ であれば、 $\text{CF}_4$ ガスのプラズマエッチャや $\text{HF}$ 処理でエッチングすることができ、有機物であれば、レンズ固定層と同じものと見立てて連続的に $\text{O}_2$ プラズマなどでエッチングすることができる。微小レンズの平坦化層が $\text{SiO}_2$ などの層の場合は色フィルタ層を含めて熱変形熱軟化をきらう。すなわち色フィルタの無色透明層が有機樹脂で形成する場合には樹脂層に架橋剤を加えて耐熱性の十分な膜とすることが肝要である。提案の色フィルタで素子を作る時はその $\text{PQMA}$ の強化は微小レンズ形成での被膜強化法をそのまま応用できる。微小レンズを設ける時は色フィルタ層は撮像素子表面にできる限り接近して設け、各画素の開口部分をカバーするように設ける。すなわち遮光膜部上や不感部上を大きくカバーするように色フィルタ層を設ける必要がなくなり色フィルタパターンの解像度はあまり高くなくてよい。有機の色フィルタは通常

セラチンパターンなどで形成しているが、セラチンパターンは解像度が悪い欠点があるので本発明で微小レンズを形成すると欠点がおきなえるので都合がよい。なお色フィルタを微小レンズ近傍に設けると色フィルタパターンの解像度は高いことが要求され、パターンエッジの形状などにおいて高い均一性が要求される。第10図に色フィルタが在るタイプのカラー撮像素子の断面形状の概念図を示す。図中11は色フィルタの下地層で色フィルタ層の均一性を高めたりするために設けている。12はシアン色フィルタ層で、13はシアン色フィルタを保護する保護層（又は中間層と称している）、14はイエロ色フィルタである。微小レンズを形成しないときは通常イエロ色フィルタ層を保護する保護層が形成されているが、レンズ固定層で代用してある。色フィルタは本図ではセラチンフィルタについて示したものであるが、無機色フィルタでも類似の形状にすることが多い。また色フィルタは補色タイプの例を示したが三原色タイプのものもある。その場合には色フィルタ

層は三層となり保護層は二層となる。色フィルタは二画素毎に形成された例を示したが、一画素毎にする場合もある。第8図、第10図で撮像素子を保護しているシラン膜4がボンディング部のスルホールが初めから設けられている例を示したが、本発明では、微小レンズ形成時にレンズ固定層および色フィルタ保護層等とともにボンディングパッド上のシラン膜を除去して同様の構造にすることができる。このような工程とすることで、シラン膜のホトマスクパターン形成工程で省略でき、微小レンズ工程を進めても大幅なコストアップは避けられる。

次に微小レンズ様パターン形成において、AZ1350Jの高解像度パターン形成方法について若干つけ加えて述べる。AZ1350Jパターンをレンズ固定層の上に形成する時、基板表面の光反射あるいは光散乱によつて解像度が著しく低下してしまう。これは、レンズ固定層が厚いために基板面から像焼付面が隠れすぎるためである。そこで我々は微小レンズ層とレンズ固定層並びに色フィ

ルタ構成層にAZ1350Jの焼付け時照射する光を吸収する吸光剤を添加した。前述のTHBPは架橋剤としても働くが、この物質は強い紫外線吸収剤で、本発明の実施上極めて有益である。この他紫外線吸収剤としては、サルチル酸系のものでベンゾトリアゾール系などのものが使用できる。また他にベンゾフェノン系の他の分子構造のものも使用できる。架橋剤としては、フェノール性水酸基を有する系が有効でこれらは室温のレジスト液中では架橋しにくい性質がある。例えば、架橋剤としてTHBPをあげたが、このベンゾフェノン系では水酸基が3ケあるいは2ケのものなど色の数のものが使用できるし、例ではベンゼン環にそれぞれ水酸基が付加したものを示したが、かたよつて付加したものでよい。その他ベンゾフェノン系以外の骨格の異なるものでよい。すなわち、ベンゼン系、ビフェニル系およびビスフェノールAのように2ケのベンゼン環と炭素鎖でつないだような骨格のものも有効で、架橋剤として同類の化合物が使用可能である。アルコール性の

形成し、レンズ固定層6と微小レンズ層7とした。塗布は10回に別けて重ね塗りで行い、各塗布毎に200℃で3分づつ加熱架橋しつつ行つた。また塗布は回転式のコーターを用いた。塗布後全体を200℃で30分処理十分に架橋させ、その上にAZ1350Jを28μm塗布し、85℃20分ベークした後紫外線照射を所定マスクを介して行つた。主照射光源は365nmの光である。つづいてMF312現像液40%水溶液にて1分現像し、水洗して、乾燥し、パターン8を形成し紫外線照射をパターン焼付けの2倍の時間照射し、ついで160℃30分ベークし微小レンズ様のマスクパターンを形成した。次に円筒型プラズマエッチング装置中に挿入し、0.1 Torrまで真空に排気した後、CF<sub>4</sub>ガスを0.1 Torr、O<sub>2</sub>ガスを1.8 Torr導入して100Wでプラズマエッチを15分した。面素上のレンズ様のAZマスクパターンはこの過程で消失し、凹素以外の大きいパターンのAZ膜は残っていた。この時の微小レンズの形状と微小レンズ様パターンの断面形状を第

特開昭60-53073(11)

水酸基は架橋反応性が低い。紫外線吸収剤をあまり多く添加すると、青色光の低波長側領域430nm前後での吸収が増加し、光透過性能が低下しやすいので、これらの実質的に光吸収のない架橋剤を混合して用いる方が良好な結果を与える。

これら架橋剤を加えて微小レンズ層を形成するとプラズマなどのドライ加工で灰化速度が著しく低下してくることが分つた。これは、架橋することによって層内での分子運動が低下し、若干プラズマで分子が切断されても揮発しにくいいためと思われる。またベンゼン環が付加されるために灰化が遅くなつたものと思われる。この添加架橋による効果は微小レンズ表面を滑らかにする効果があり、微小レンズ表面における光散乱が原因の集光性能のロスの低下を防ぐ役割をはたす。

以下、本発明の実施例を第8図並びに第10図をもつて説明する。

#### 実施例1

固体撮像素子基板第8図(a)上にTHBPを45wt%添加したPGMA膜を塗布によつて10μm

11図に示す。図中のA0線に接つた断面で示す。これからPGMAからなる微小レンズ層のエッチング速度PとAZマスクのエッチング速度Zとの比P/Zは約1.3であることが分る。初期の形状より若干急峻な形状のレンズができたと言える。

次に、AZ1350Jマスクをレジスト剝離剤インダストリケミラボラトリー社製J-100を95℃に加熱しつつ浸漬処理5分をして除去し、200℃で30分処理した後、東京応化工業製OCD液(P-59310)を5000rpmで塗布し、約800Å形成し、200℃30分ベークした。

更に、AZ1350Jを6.5μm塗布し、90℃でプリベーク30分を行つてから微小レンズ層と周辺回路を完全に被り形のマスクを介して露光し現像し、つづいて、前記のO<sub>2</sub>とCF<sub>4</sub>の混合ガスのプラズマエッチングを同様に行つた。ボンディング部を露出するまでドライエッチした後、前出のJ-100処理を行つて、AZマスクを除去した。

#### 実施例2

実施例1で基板に色フィルタのあるものを使用

特開昭60-53073(12)

した。

#### 実施例3

実施例2で、微小レンズの平坦化層として $\text{SiO}_2$ 系に代えてTHBP 1.4wt%含有のPGMA膜を0.1 $\mu\text{m}$ 形成し、200℃30分ベークしたものを用いた。

#### 実施例4

実施例1で微小レンズエッチ時間を12分行つた。微小レンズのトップ部分が平坦な形状にすることができた。これによりトップ表面の粗れの少ないレンズとすることができた。

#### 〔発明の効果〕

本発明の実施で、固体撮像素子の上に微小レンズ形成が実行可能となつた。色フィルタの上に連続して並ねて形成することで、加工工程が相当省略できるため微小レンズ形成でのコストアップをかなり吸収できる経済的な効果もある。すべて半導体素子の一貫製造ラインにのせて加工できるため、歩留などの点で有利で、特にゴミ付着不良などの点で大変有利である。

加工で生じる微小レンズ面の表面粗を無色透明な層を形成することで改善でき、表面反射ロスの小さい微小レンズも形成できた。更に微小レンズのトップ部分をプラズマにさらさず平坦な構造にすることで更に集光ロスの小さいレンズとすることもできた。またレンズ層より平坦化層の屈折率を小さくすることで更に表面ロスの小さいレンズが形成できた。また、レンズ固定層等の加工では、ボンディングパッド近傍をスクライプ部分のみをエッチングで露出する方法をとつたため、動作異常を起さない素子が形成できた。

PGMAに架橋剤を加えることで、ドライエッチ後の微小レンズの表面の粗れを小さくすることができ良好なレンズとすることができた。更に $\text{SiO}_2$ のような無機製の反射防止膜も、これにより形成可能となつた。

#### 図面の簡単な説明

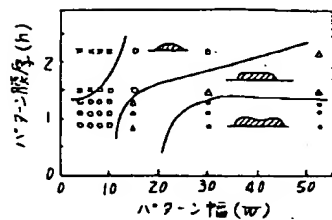
第1図は、AZ1350J パターンの熱流動変形を示す図、第2図は、同じくパターンの拡大を示す図、第3図は、AZ1350J パターンから熱変

形で得たパターンの形状を説明する図、第4図は、固体撮像素子の上に微小レンズを設ける時の配置とその機能を説明するための図で、第5図は、レンズの表面での反射によるロスを、第6図は、プラズマなどドライエッチングの現状を説明するための図で、第7図は、PGMA膜上に $\text{SiO}_2$ を形成した時のクラックとPGMAへのTHBP添加との関係を説明する図である。第8図は、微小レンズを固体撮像素子の上に形成する工程を示す図、第9図は撮像素子の機能配置図で、ドライエッチで保護すべき領域を示す図、第10図は、色フィルタと微小レンズとの関係を示す図である。  
1… $\text{Si}$ 基板、2…受光部、3…不感部分、4…パッシベーション、5…ボンディングパッド、6…レンズ固定層、7…微小レンズ層。

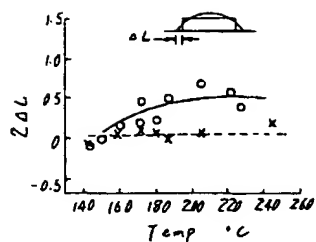
代理人 弁理士 高橋明夫

特開昭60-53073(13)

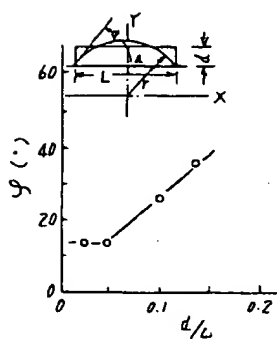
第 1 図



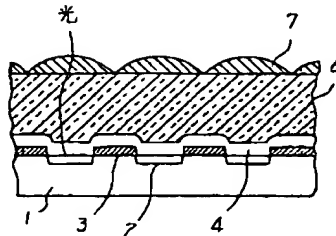
第 2 図



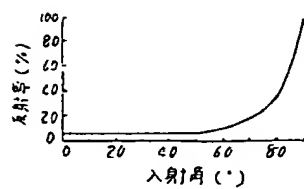
第 3 図



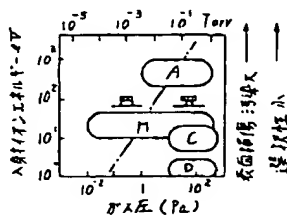
第 4 図



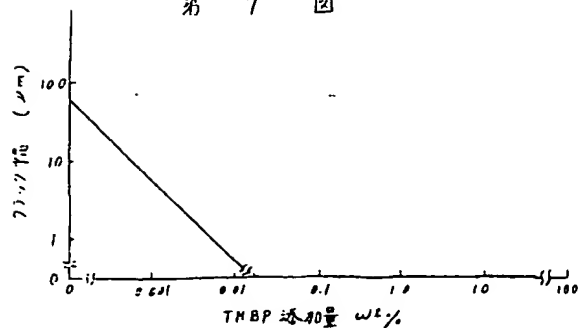
第 5 図



第 6 図

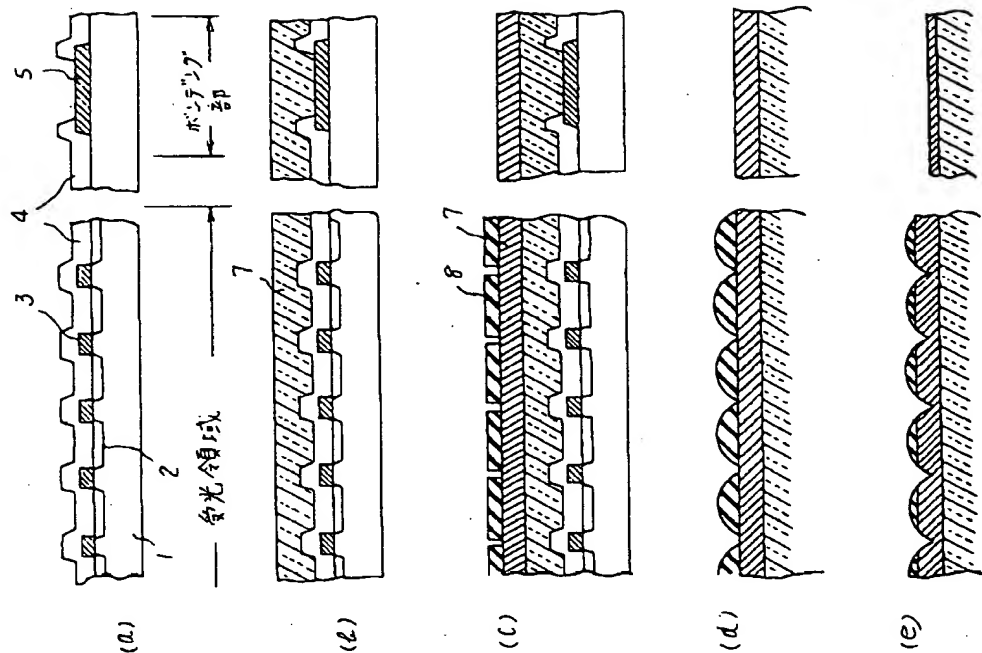


第 7 図



特開昭60-53073(14)

第 8 図



第 8 図

